

Studien und Experimente
über den
chemischen Vorgang der Assimilation.

Habilitationsschrift

der

hohen philosophischen Facultät

der k. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

zur

Erlangung der *venia legendi*

vorgelegt

von

Dr. Thomas Bokorny.



Erlangen 1888. 2

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Studien und Experimente
über den
chemischen Vorgang der Assimilation.

Habilitationsschrift

der

hohen philosophischen Facultät

der k. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

zur

Erlangung der *venia legendi*

vorgelegt

von

Dr. Thomas Bokorny.

Erlangen 1888.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Digitized by the Internet Archive
in 2026



1. Einleitung.

Einer der wichtigsten Vorgänge in der Natur ist die Assimilation, da von ihr das gesammte organische Leben abhängt. Wenn man bedenkt, dass unter Assimilation im botanischen Sinne¹⁾ die Erzeugung von organischer Substanz aus Kohlensäure in den grünen Pflanzentheilen verstanden wird, bedarf diese Behauptung keiner weiteren Begründung. Denn, da die organische Substanz der Organismen durch die Athmung derselben zu Kohlensäure verbrannt wird, ist eine Weiterexistenz der organischen Welt nicht denkbar, wenn aus Kohlensäure nicht wieder organische Substanz regenerirt wird. Diese wichtige Thätigkeit vollbringen die grünen Pflanzentheile.

Seitdem durch Ingenhouss, Senebier und Saussure der Vorgang der Kohlensäurezersetzung durch grüne Pflanzentheile entdeckt worden ist, haben sich — allerdings nach langer Pause — zahlreiche Pflanzenphysiologen dem Studium dieses wichtigen Vorganges zugewendet. Man forschte nach der Art jener Stoffumwandlung, nach den dabei entstehenden Producten, suchte die Bedingungen der Assimilation zu ergründen, indem man Licht von verschiedener Intensität und verschiedener Farbe auf die grünen Pflanzentheile wirken liess, erörterte die Bedeutung des Chlorophyllfarbstoffs für die Assimilation u. s. w.

Nachstehende Untersuchung beschäftigt sich nur mit dem chemischen Theil der Assimilationsfrage, indem sie die Umwandlungsproducte der Kohlensäure zu eruiiren strebt.

1) Von den Thierphysiologen wird bedauerlicher Weise dasselbe Wort in einem ganz andern Sinne, nemlich dem der Aufnahme und Einverleibung von Stoffen überhaupt gebraucht.

Von dieser Seite ist die Frage vor nahezu 30 Jahren von J. Sachs angefasst worden, welcher aus einer Reihe schöner Beobachtungen schloss, dass die Stärke ein direktes Assimilationsproduct sei. Die ausserordentlich grosse Verbreitung, welche der Stärke im ganzen Pflanzenreiche zukommt, war bereits bekannt, als Sachs derselben als einem Assimilationsproducte seine Aufmerksamkeit zuwandte; ihr Vorkommen in den Chlorophyllkörnern hatte Mohl entdeckt. Sachs schloss zunächst „aus dem ersten Auftreten der Stärke nach der Keimung, aus ihrem constanten Vorkommen in einer Zellschicht, welche die Gefässbündel begleitet, und aus ihrem Auftreten und Verschwinden in den sich entwickelnden Organen, dass die Stärke im Chlorophyll¹⁾ nicht eine secundäre Einlagerung ist, sondern dass sie als das Product der assimilirenden Thätigkeit der Chlorophyllsubstanz zu betrachten sei“ (Bot. Ztg. 1862 No. 44). Diese Vermuthung wurde zur Gewissheit, als Sachs die Veränderungen studirte, welche erfolgen, wenn in Dunkelheit erzogene Keimpflanzen an's Licht gebracht werden. Haben die Keimpflanzen im Dunkeln sämtliche im Endosperm oder den Cotyledonen enthaltenen Nahrungsstoffe aufgezehrt, so hören sie auf zu wachsen und gehen zu Grunde, wenn sie noch länger im Dunkeln belassen werden. Werden die Keimpflanzen aber im Zustand völliger Entleerung an's Licht gesetzt, so ergrünen die Chlorophyllkörner der Blätter und bilden Stärkeeinschlüsse; alsdann verbreitet sich das Amylum auch in die oberen Theile des Stengels und der Knospe; die Knospentheile beginnen zu wachsen, offenbar in Folge der nun vorhandenen Bildungstoffe; auch die älteren Stammtheile nehmen in ihr Parenchym Stärke auf, weil in den Blättern mehr Stärke gebildet wird, als zum sofortigen Verbrauch in den Knospentheilen nothwendig ist; mit dem fortgesetzten Einfluss des Lichtes nimmt die Stärkebildung und das Wachsthum immerfort zu.

1) Sachs gebraucht hier wie an andern Stellen den Ausdruck „Chlorophyll“ im Sinne des Chlorophyllkörpers. Um Missverständnissen vorzubeugen, sei angefügt, dass in Folgendem mit „Chlorophyll“ immer nur der grüne Farbstoff bezeichnet wird, welcher den Chlorophyllkörpern einverleibt ist.

Aus dieser Reihenfolge von Erscheinungen und der schon vor Sachs festgestellten Thatsache, dass nur grüne Pflanzentheile assimiliren (Kohlensäure zersetzen unter Sauerstoffausscheidung), geht direct hervor, dass die zuerst in den Chlorophyllkörnern auftretende Stärke Assimilationsproduct ist d. i. aus der Kohlensäure der Luft erzeugt wird und dass alle übrigen Pflanzentheile von hier aus mit organischer Nahrung gespeist werden. Die im Parenchym älterer Stammtheile auftretende Stärke ist sekundärer Natur; Sachs unterschied dieselbe sogleich in klarster Weise als eingewanderte Stärke von dem autochthonen Amylum der Blätter.

Gleichzeitig hob Sachs auch hervor, dass nicht gerade eine directe Entstehung von fertiger Stärke aus Kohlensäure und Wasser unter Elimination von Sauerstoff angenommen werden müsse; vielmehr liege die Möglichkeit offen, dass der Stärkebildung eine Reihe von chemischen Processen vorausgehe und die Stärke nur das Endproduct der Umbildung von Kohlensäure darstelle.

Neben der Stärke wurden auch andere Substanzen — allerdings z. Thl. nur ausnahmsweise — als Assimilationsproducte in Anspruch genommen. Sachs selbst gibt von *Allium Ceba* zu, dass in dessen Chlorophyllkörnern Glycose als erstes Assimilationsproduct gebildet wird statt Amylum. Später wurde dasselbe von andern Forschern bestätigt und für eine Reihe weiterer Pflanzen nachgewiesen.

Als J. Boehm im Jahre 1883 die Wahrnehmung machte, dass Blattabschnitte gewisser Pflanzen, wenn sie entstärkt auf 10—20% Zuckerlösung gelegt werden, innerhalb 1—14 Tagen (im Dunkeln) reichlichen Stärkegehalt in den Chlorophyllkörnern erkennen lassen, sprach er den Gedanken aus, dass der Stärkebildung in den Blättern überhaupt die Zuckerbildung vorausgehe, dass also die Stärke nur ein Umbildungsproduct des durch Assimilation neu erzeugten Zuckers sei. 2 Jahre später hat, wie weiter unten gezeigt werden soll, A. F. W. Schimper aus

1) J. Böhm, Bot. Ztg. 1883 p. 52.

einer Reihe von Beobachtungen über Zucker- und Stärkegehalt der Blätter denselben Schluss gezogen.

Kurze Zeit, bevor die eben angedeutete Publication Schimpers erschien, veröffentlichte A. Meyer eine grosse Arbeit über die Assimilationsproducte der Laubblätter angiospermer Pflanzen,¹⁾ welche ihres reichen thatsächlichen Materials wegen hier zuerst besprochen werden möge. Nach einem kurzen Hinweis auf die Möglichkeit, dass auch andere Stoffe als Kohlehydrate, wie Eiweiss und Fett, directe Assimilationsproducte sein könnten, geht A. Meyer zur Aufzählung der weitaus die Mehrzahl bildenden Fälle über, in welchen der assimilirte Kohlenstoff als Kohlehydrat in den Blättern gespeichert wird. Die Böhm'sche verwirrende Behauptung, wonach die Stärke der Blätter z. Thl. aus (vom Stengel her) zugeführter organischer Sustanz entstehen könne, wird durch besondere Versuche dahin richtig gestellt, dass an ausgewachsenen Blättern niemals eine Zufuhr organischer Substanz vom Stengel her stattfindet und demnach alle neuauftretenden Kohlehydrate in denselben Assimilationsproducte seien. Als zweifelloose Assimilationsproducte²⁾ zählt A. Meyer folgende Kohlehydrate auf: Stärke, Rohrzucker, reducirende Zuckerarten (wahrscheinlich Dextrose und Laevulose) und einen dem Inulin nahestehenden Körper (Sinistrin in den Blättern von *Yucca filamentosa*); als wahrscheinliche Assimilationsproducte die 6-werthigen Alkohole Mannit (bei Oleaceen) und Dulcitol (bei *Melampyrum*, *Rhinanthus*, *Scrophularia* und *Evonymus*). Wenn man von den 3 letztgenannten ohnehin nur ausnahmsweise vorkommenden absieht, vertheilen sich die Assimilationsproducte in folgender Weise: Stärke wird bei fast allen dicotylen Pflanzen in den Blättern gebildet; sehr viel Stärke bei Solanaceen und Papilionaceen; viel Stärke bei Papaveraceen, Fumariaceen, Crassulaceen, Geraniaceen, Oxalideen, Malvaceen, Polemoniaceen, Convolvu-

1) Bot. Ztg. 1885 p. 416 ff.

2) Der Charakter dieser Stoffe als der von Assimilationsproducten wurde experimentell nachgewiesen durch abwechselnde Belichtung und Verdunkelung der Pflanzen. Aechte Assimilationsproducte kommen und verschwinden unter solchem Wechsel.

laceen, Borragineen, Scrophularineen, Labiaten, Globularieen, Plantagineen, Valerianeen, Primulaceen, Amaryllideen, Rubiaceen; mässig viel Stärke bei Caryophyllineen, Chenopodiaceen, Portulaceen, Polygoneen, Ranunculaceen, Coniferen, Euphorbiaceen, Rutaceen, Verbenaceen, Campanulaceen, Violarieen, Umbelliferen, Polygaleen, Onagrarieen, Plumbagineen; wenig Stärke bei manchen Lobeliaceen; sehr wenig Stärke bei manchen Gentianeen. Von monocotylen Pflanzen zeigen viel Stärke in den Blättern die Dioscoreen und Juncaceen; mässig viel Stärke die Melanthaceen, Commelyneaceen, Alismaceen, Cyperaceen; wenig Stärke die Gramineen und viele Amaryllideen; sehr wenig Stärke die Jrideen und Araceen; niemals Stärke *Allium Moly-Victorialis-spirale-sativum-odorum-Cepa*, *Scilla maritima-hyacinthoides*, *Muscari racemosum-moschatum*, *Ornithogalum comosum*, *Asphodelus luteus*, *Hemerocallis fulva-flava*, *Anthericum ramosum* Liliago, *Yucca filamentosa*.¹⁾ An Stelle der Stärke bei letzteren Pflanzen und neben Stärke bei stärkeführenden Pflanzen fand A. Meyer als Producte der Assimilation lösliche Kohlehydrate vor und zwar bei den stärkefreien Pflanzen sehr beträchtliche Mengen. 100 cc des Saftes aus den Blättern von *Allium Cepa* z. B. enthielten im Ganzen 3,2 gr lösliche Kohlehydrate, worunter 2,5 gr reducirende und 0,7 gr nicht reducirende (erstere wahrscheinlich Glycosen, letztere Rohrzucker). Die stärkereichen Blätter von *Helianthus tuberosus* enthielten auf 100 cc des ausgepressten Saftes nur 0,052 gr lösliche Kohlehydrate, worunter 0,05 gr reducirende und 0,002 nicht reducirende.

Aus A. Meyers Untersuchungen geht also neben dem Nachweis weitester Verbreitung der Stärke in den Blättern das interessante Resultat hervor, dass Zucker auch in den stärkereichen Blättern neben Stärke als Assimilationsproduct auftritt — hier freilich in geringer Menge, während er in stärkearmen und stärkefreien Blättern reichlich vorhanden ist (bis zu 2⁰/₀ des

1) Bei *Hemerocallis* und *Muscari*, die im natürlichen Zustand niemals Stärke in den Blättern aufweisen, ist nach A. Meyer Stärkeablagerung zu erzielen, wenn man eine Atmosphäre mit 3% Kohlensäure einwirken lässt.

Saftes). Der Haupttheil dieses Zuckers ist immer ein Fehlingsloesung reducirender Zucker (Dextrose oder Laevulose), ein geringer Theil, etwa 1 Fünftel, hat keine reducirenden Eigenschaften (ist wahrscheinlich Rohrzucker).

Nachdem A. Meyer durch seine fast das ganze Gewächsreich umfassenden Untersuchungen unsere Kenntniss der Assimilationsprodukte wesentlich gefördert hatte, trat A. F. W. Schimper mit einer Arbeit über die Bildung und Wanderung der Kohlehydrate in den Laubblättern¹⁾ hervor, worin neben andern interessanten Mittheilungen der Nachweis für den schon von J. Boehm vermutheten Zusammenhang zwischen Zucker- und Stärkebildung in den Blättern erbracht wurde. Schimper stellt den Satz auf, dass in allen Fällen die Zuckerbildung der Stärkeablagerung in den Blättern vorangehe und dass der Stärkeansatz mit einer für jede Pflanze verschiedenen Concentrationsgrenze der Zuckerlösung im Zellsaft eintrete. Hiernach würde z. B. *Allium Cepa* keine Stärke erzeugen, weil bei ihr jene Concentrationsgrenze eine sehr hohe ist, *Helianthus tuberosus* reichlich Stärke ansetzen, weil jene Grenze bei ihr sehr nieder liegt. Schimper beweist seine Behauptung zunächst mit dem Hinweis auf die Boehm'sche Beobachtung, wonach Blätter, die gewöhnlich keine Stärke bilden, solche erzeugen, wenn ihr Zellsaft durch Einlegen von Blattstücken in 10–20% Zuckerlösung künstlich concentrirt d. i. reicher an Zucker gemacht wird; ferner mit der Angabe der Wahrnehmung, dass entstärkte Blätter, welche gewöhnlich Stärke erzeugen, schon beim Liegen auf 2–3-procentiger Zuckerlösung *Amylum* bilden. Diesem direct experimentellen Beweis des Zusammenhangs zwischen Stärkebildung und Concentration des Zellsaftes stellt Schimper einen anatomischen zur Seite, welcher in dem interessanten Verhalten stärkearmer Blätter, in der Nähe der Gefässbündel erheblich mehr Stärke als an andern Stellen zu besitzen, liegt; an diesen Stellen ist, wie Schimper in derselben Abhandlung beweist, immer reichlicher Zucker vorhanden als im Mesophyll. Mit der Concentration der Zuckerlösung ist also auch hier die

1) Bot. Ztg. 1885 p. 737 ff.

Neigung zu ausgiebigerer Stärkebildung offenbar. Dass ferner in allen untersuchten Pflanzen Glycose vorhanden ist und der Glycosegehalt im umgekehrten Verhältniss zum Stärkegehalt steht, steigert die ohnehin schon grosse Wahrscheinlichkeit der Schimper'schen Aufstellung noch weiter.

Wir dürfen also wohl mit A. F. W. Schimper und J. Boehm annehmen, dass der Stärkebildung die Glycosebildung vorausgeht, umsomehr als sich das chemisch sehr wohl denken lässt; denn die Stärke ist chemisch als ein Anhydrid von Glycose aufzufassen. In's Gewicht fällt hier auch noch, dass es A. Meyer und Musculus gelungen ist, aus Glycose durch Wasserabspaltung einen in die Reihe der Kohlehydrate von der Formel $C_6H_{10}O_5$ gehörigen Körper herzustellen.

Nachdem somit die Stärke als weitest verbreitetes Assimilationsproduct ausser Frage gestellt und als deren Vorläufer Glycose erkannt ist, wäre auch noch die Frage zu beantworten, ob nicht in einzelnen Fällen der Gang der Assimilation und somit das Product derselben ein anderes sei, eine Frage die sich A. Meyer, wie schon erwähnt, gestellt hat, ohne sie definitiv zu beantworten.

A. Meyer vermuthet, dass Eiweiss¹⁾ als directes Assimilationsproduct auftreten könnte, glaubt dasselbe hingegen nicht vom Fett, wohl aber — und zwar mit ziemlicher Sicherheit — von Mannit und Dulcit für einzelne Pflanzen annehmen zu dürfen (siehe oben).

Nach Pringsheim und Borodin soll bei *Vaucheria sessilis* fettes Oel als Assimilationsproduct statt der Stärke auftreten.

Briosi behauptete von den Musaceen, dass ihr Assimilationsproduct Fett sei, was aber von Holle bestritten wurde, da das Oel (*Strelitzia*) durch Verdunklung der Pflanze nicht verschwindet, durch Beleuchtung nicht merklich zunimmt.

Naegeli hob für *Rhipsalis funalis*, *Cereus variabilis* und

1) Neuerdings wird von verschiedenen Seiten, so namentlich auch von A. F. W. Schimper behauptet, dass die Chlorophyllkörper wahrscheinlich Sitz der Eiweissbildung sind.

die nichtgrünen Süßwasser- und Meeresalgen das Vorkommen von Oeltropfen statt der Stärke hervor.

Bei *Mesocarpus scalaris* soll nach Pringsheim sogar Gerbstoff¹⁾ als Assimilationsproduct auftreten; bei *Spirogyren* soll nach demselben ausser Stärke auch fettes Oel als Produkt der Kohlensäurezersetzung vorkommen.

Ob nun die genannten Stoffe in den angeführten vereinzeltten Fällen wirklich als Producte der Assimilation aufzufassen sind, in welcher Weise eventuell die verschiedenen Assimilationsvorgänge, als deren Endglieder genannte Stoffe erscheinen, chemisch zu denken sind, das soll — um desto mehr bei der Hauptfrage der Stärkebildung bleiben zu können — in dieser Abhandlung nicht erörtert werden.

Das gewöhnlichste und verbreitetste Assimilationsproduct ist nach den vorhin erwähnten umfassenden Arbeiten die Stärke²⁾ sowie deren Vorläufer die Glycose. Gewiss weitaus der grösste Theil der organischen Substanz wird auf dem Wege Kohlensäure-Glycose-Stärke erzeugt; darum ist vor allen andern dieser Vorgang ins Auge zu fassen.

Somit kommen wir auf die Frage: Wie entsteht in der Pflanze Glycose beziehungsweise Stärke aus Kohlensäure?

Von der Kohlensäure bis zu diesen Producten ist ein weiter Sprung. Wird derselbe auf einmal gemacht oder sind Zwischenstufen anzunehmen? Welches sind diese und lassen sie sich in der Pflanze nachweisen?

Nach Pringsheim's Mittheilungen in „Jean Baptiste Boussingault als Pflanzenphysiologe“ (Ber. d. d. bot. Ges. 1887) ist schon vor langer Zeit — von Davy — die Hypothese aufgestellt worden, dass beim Assimilationsacte der grünen Pflanze Kohlensäure und Wasser unter Ausstossung von Sauerstoff direct

1) G. Kraus und Westermaier sind ebenfalls in letzter Zeit zu dem Schluss gekommen, dass der Gerbstoff zur Assimilation in Beziehung stehe.

2) Das bei den Pilzen so weit verarbeitete Glycogen, welches nach L. Errera dort dieselbe Rolle spielt wie die Stärke bei grünen Pflanzen, ist hier nicht erwähnt, weil es nicht aus CO₂ sondern aus organischer Substanz gebildet wird.

zu einem Kohlehydrat zusammentreten, welcher Ansicht Dumas und Boussingault 1841 in ihrem Essai de statique chimique beitraten. Boussingault formulirte seine Ansicht später (1865) dahin, dass die Kohlensäure zu Kohlenoxyd (CO_2 zu CO) reducirt werde und letzteres mit dem in Folge von Wasserzersetzung frei werdenden Wasserstoff zu einem Körper von der relativen Zusammensetzung der Kohlehydrate zusammentrete. Aus dem so entstandenen Körper wird nach Boussingault's Ansicht direct Zucker.

A. v. Baeyer gab im Jahre 1870 (Ber. d. d. chem. Ges. p. 67) folgende Vorstellung von dem chemischen Vorgang der Assimilation: „Wenn Sonnenlicht Chlorophyll trifft, welches mit Kohlensäure umgeben ist, so scheint die Kohlensäure dieselbe Dissociation wie in höherer Temperatur zu erleiden, es entweicht Sauerstoff und Kohlenoxyd bleibt mit dem Chlorophyll verbunden. Die einfachste Reduction des Kohlenoxyds ist die zum Aldehyd der Ameisensäure, es braucht nur Wasserstoff aufzunehmen: $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{COH}_2$, und dieser Aldehyd kann sich unter dem Einfluss des Zelleninhalts ebenso wie durch Alkalien¹⁾ in Zucker verwandeln. In der That man hätte Mühe, nach der andern Ansicht (Liebig's Ansicht d. Verf.) durch allmählichen Aufbau so einfach zum Ziel zu gelangen!“

Fast gleichzeitig kam auch Kékulé auf den Gedanken, dass die Assimilation in der eben angegebenen Weise verlaufen müsste. Beide Chemiker konnten ihre Ansicht nicht mit pflanzenphysiologischen Thatsachen begründen, fanden aber doch bald zahlreiche Anhänger. Der Grund hiefür liegt wohl in der grossen Wahrscheinlichkeit, welche jene Vorstellung von vorneherein für sich hat. Der Formaldehyd besitzt die relative Zusammensetzung der Kohlehydrate und hat wie alle Aldehyde Neigung zur Condensation, zur Bildung grösserer Moleküle. Thatsächlich ist es

1) Damit ist die Entdeckung von Butlerow gemeint, der aus Formaldehyd (beziehungsweise dessen Polymerisationsproduct Trioxymethylen) durch Contact mit Kalkwasser bei Kochhitze einen Zucker ähnlichen Stoff hergestellt hat. v. Baeyer beklagt sich an anderer Stelle darüber, dass jener Thatsache von pflanzenphysiologischer Seite so wenig Aufmerksamkeit geschenkt wird.

ferner in letzter Zeit gelungen, aus Formaldehyd im chemischen Laboratorium Zucker herzustellen. Nachdem Butlerow schon vor längerer Zeit an dieser interessanten Synthese gearbeitet hatte und zu einem zuckerähnlichen Producte (dem Methylenitan) gelangt war, hat O. Loew in neuester Zeit dieses Problem wieder aufgegriffen -- mit bestem Erfolge. Die von ihm (durch Stehen von 4 procentiger wässriger Formaldehydlösung mit überschüssiger Kalkmilch) dargestellte Formose besitzt die Eigenschaften wahrer Zuckerarten. Zieht man diese Thatsachen gebührend in Erwägung, so hat man in der That Mühe, sich eine andere Vorstellung von dem Assimilations-Vorgange zu machen als die Baeyer'sche.

Ich stellte mich also ohne weiteres auf den Boden dieser Hypothese und war auf pflanzenphysiologische Experimente bedacht, welche derselben weiteren Halt gewähren könnten.

Ist die Baeyer'sche Hypothese richtig, so muss sich die Glycose- und Stärkebildung in der Pflanze auch vollziehen, wenn man den Pflanzen statt der Kohlensäure direct Formaldehyd darbietet. Zum Beweise derselben wurden deshalb zahlreiche Versuche über die Verwendbarkeit des Formaldehyds angestellt, deren Ausfall, so sehr er Anfangs der Baeyerschen Theorie sich entgegenstellte, schliesslich doch eine gewisse Bestätigung derselben gebracht hat. Nicht geprüft wurde die Richtigkeit des ersten Theils der Hypothese, welcher die Zersetzung der Kohlensäure (CO_2) in Kohlenoxyd und Sauerstoff, ferner die Wasserzersetzung und den Zusammentritt von CO und H_2 zu COH_2 d. i. Formaldehyd betrifft. Erwähnt sei hier nur, dass frühere Versuche über die Verwendbarkeit des Kohlenoxyds (ausgeführt von Saussure, Boussingault etc.) übereinstimmend ein negatives Resultat ergeben haben.

Wenn nun auch nachstehend beschriebene Experimente vom Standpunkt der Baeyerschen Assimilationshypothese aus angestellt worden sind, so darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass noch andere Theorien über den Gang der Assimilation existiren,

1) O. Loew, über Formaldehyd und dessen Condensation, München 1886.

wovon eine, die Pringsheim'sche, auf dem Boden umfassender mikroskopischer Untersuchung erwachsen ist, während die Liebig'sche rein speculativer Natur ist.

In einer grösseren Abhandlung über Lichtwirkung und Chlorophyllfunktion (Jahrb. f. wiss. Bot. 12. Bd. p. 288 ff.) hat Pringsheim den Nachweis zu erbringen gesucht, dass zwischen der Kohlensäure und den bis jetzt bekannten Assimilationsproducten wie Zucker Stärke Fett etc. ein Stoff liege, den er Hypochlorin nennt und der von ihm in zahlreichen Pflanzen aufgefunden wurde. Dasselbe ist ein öliger Körper, der aus den Chlorophyllkörpern beim Behandeln mit Salzsäure hervortritt und an Sauerstoffgehalt hinter den Kohlehydraten zurückstehen soll. Letztere sollen aus ihm durch Oxydation entstehen; durch weniger weitgehende Oxydation entstünden Fette. Zum Beweis seiner Aufstellung führt Pringsheim an, dass sich das Hypochlorin in den Chlorophyllkörpern aller Pflanzengruppen finde, was von keinem der sonst genannten Producte gesagt werden könne, ferner dass es die Bedingungen eines directen Assimilationsproductes erfülle, indem es z. B. den im Dunklen gezogenen Pflanzen fehle und bei Chlorophyllkörpern, in denen bestimmte Orte der Stärkebildung zu erkennen sind (wie bei Spirogyren), an eben denselben Orten, den Stärkeherden, vorhanden sei. Leider war es mir nicht möglich, das Hypochlorin in den Kreis meiner Experimente hereinzuziehen, da dasselbe nicht in der Art der sonst von mir geprüften Stoffe verwendbar ist; es kann nicht wie etwa Glycerin, Methylalkohol u. s. w. den Pflanzen in wässerigen Lösungen von bestimmter Concentration verabreicht werden.

Die von Liebig seinerzeit ausgesprochene Anschauung geht bekanntlich dahin, dass der Zuckerbildung in der Pflanze die Entstehung organischer Säuren (zuerst Oxalsäure dann Weinsäure und Aepfelsäure) vorausgehe; auf diesem allmählichen Wege entstünde der Zucker. Bei der grossen Complicirtheit dieses Vorganges im Verhältniss zu dem von Baeyer vermutheten Assimilationsvorgange stand ich zunächst von eigenen Experimenten in dieser Richtung ab und beschränkte mich darauf die von andern gewonnenen Resultate zu sammeln.

2. Methode der Untersuchung.

Um das theoretisch vorausgesetzte Zwischenglied zwischen Kohlensäure und Kohlehydrat auch experimentell zu bestätigen, konnte nicht der Weg eingeschlagen werden, der wohl zunächst liegen würde, nemlich der Weg der mikroskopischen oder makroskopischen Prüfung auf jenes Zwischenglied, den Formaldehyd. Denn dass dieser Stoff nicht in nachweisbarer Menge in den Pflanzenzellen vorhanden seinkönne, ergaben die ersten Ernährungsversuche mit Formaldehyd. Er ist schon in grosser Verdünnung giftig. Eine Anhäufung dieses hypothetischen Zwischenproductes war also nicht zu erwarten. Als Loew und ich zuerst diese Wahrnehmung machten,¹⁾ gaben wir trotzdem den Glauben an die Richtigkeit der Baeyer'schen Hypothese nicht auf, stellten uns vielmehr vor, der Formaldehyd würde nach seiner Bildung sofort weiter verwendet und zu Kohlehydraten condensirt. Die Beweisbarkeit derselben war damit freilich wieder in grössere Ferne gerückt. Doch fanden wir bald einen leicht Formaldehyd abspaltenden Stoff, der bessere Resultate erwarten liess.

Als Beweis der Verwendbarkeit eines Stoffes zur Kohlehydratbildung sah ich in den meisten Fällen nur das Auftreten von Stärke in vorher entstärkten Zellen an, womit aber nicht gesagt sein soll, dass aus dem Nichtauftreten der Stärke auf die Nichtverwendbarkeit eines Stoffes geschlossen werden dürfe. Denn erstens geht ja der Stärkebildung nach Schimper und Böhm die Bildung von Zucker voraus, der erst bis zu einer gewissen Concentration im Zellsaft angehäuft werden muss, ehe Stärkeablagerung beginnt; zweitens kann der Verbrauch des gebildeten Kohlehydrats durch Wachsthum und Athmung gleichen Schritt halten mit der Assimilation, so dass überhaupt Kohlehydrat weder in Form von Zucker noch in der von Stärke angesammelt wird. Das Auftreten von Stärke ist also immer ein Beweis dafür, dass Kohlehydrat in

1) Chemisch physiol. Studien über Algen, Journ. f. pr. Chem. 1887 p. 288.

einem gewissen Ueberschuss producirt wird, das Fehlen derselben kein Beweis für das Ausbleiben von Kohlehydratproduction.

Um rasch zu Resultaten zu kommen, verwandte ich hauptsächlich eine Pflanze, die leicht Stärke bildet und zugleich den Vortheil der bequemen Untersuchbarkeit bietet, die *Spirogyra*. An ihr wurden die Hauptexperimente vorgenommen, andere Pflanzen nur zum Vergleich herangezogen. Dass *Spirogyra* mit einer gewissen Virtuosität in der Stärkebildung ausgerüstet ist, lehrten die ersten eigenen Versuche und geht auch aus früheren Beobachtungen Anderer hervor (Pringsheim, Famintzin, Kraus u. s. w.). In der That bilden *Spirogyren* schon innerhalb $\frac{1}{2}$ —2 Stunden unter günstigen Umständen Stärke, wenn sie in helles Licht gebracht werden.

Eine nicht unwesentliche Rolle bei Stärkebildungsversuchen spielt auch die Zeit, welche nöthig ist, um die angewandten Pflanzen zu entstärken. Denn nicht selten kommt es vor, dass ein gerade zu Experimenten tauglich gewordenes Material durch irgend einen Zufall verdirbt, wenn man daran gehen will, dasselbe zu verwerthen. In solchen Fällen wäre es ungemein misslich, eine Pflanze zu den Versuchen ausgewählt zu haben, die lange Zeit zur Entstärkung bedarf. *Spirogyra* entspricht auch in dieser Beziehung den Anforderungen. Wenn man *Spirogyren* 3 Tage bei mittlerer Temperatur in voller Dunkelheit gehalten hat, darf man meistens erwarten, stärkefreie Zellen vorzufinden. Bei tiefer Temperatur kann man mitunter lange warten, bis Entstärkung eingetreten ist; so fand ich einmal bei *Sp. maxima* die Ende November gesammelt und 3 Wochen dunkelgestellt, worden war bei einer Temperatur von 5—7°, nachher noch Stärke vor. Bei andern Pflanzen macht man mitunter viel schlimmere Erfahrungen. So war *Cladophora setacea* Ktz., als ich sie im Januar bei Zimmertemperatur dunkel stellte, nach Ablauf von 2 Monaten noch nicht entstärkt. Das extremste Verhalten in dieser Beziehung zeigte mir eine *Nitella*, welche nach 8 Monaten Aufenthalt im Dunkeln noch erhebliche Stärke-reaction gab. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass in den angeführten Fällen die Pflanzen nach der Aushungerung noch am Leben waren; denn ausserdem wäre ja ihr Stärkegehalt nicht anzustaunen, da todte Zellen sich nicht entstärken. Dass

Pflanzen bei niederer Temperatur sich langsam entstärken, erklärt sich einfach aus der unter diesen Umständen eintretenden Verlangsamung der Athmung. Der eminente Unterschied zwischen verschiedenen Pflanzen in jener Beziehung scheint auf grosse Differenzen in der Lebhaftigkeit des Stoffwechsels bei verschiedenen Pflanzengattungen hinzuweisen.

Auch bei ein und derselben Pflanzenart allerdings bemerkt man, wie Sachs berichtet¹⁾, mitunter auffällige Unterschiede in der Raschheit des Auftretens und Verschwindens der Stärke. „Es gibt einen Zustand, wo Pflanzen scheinbar gesund, aber nicht, oder sehr schwach wachsend sich in einem Starrezustand befinden, in einem Zustand von Unthätigkeit der Blätter, deren Stärkegehalt alsdann wochenlang keinerlei Variationen zu erkennen gibt. Diese Thatsache lernte ich zuerst im Juli 1882 bei sehr günstigem Wetter an mehreren Tabakpflanzen kennen, welche in kleinen Blumentöpfen eingewurzelt im Freien, später am Fenster standen und, obgleich zwerghaft, doch bereits blühreif waren. Ich hatte an einigen ihrer Blätter Stanniolbänder befestigt, um das Verschwinden der Stärke an diesen Stellen in der Vorlesung zu demonstrieren. Aber selbst nach 5—6 Tagen trat der gewünschte Erfolg nicht ein, während bei anderen kräftig wachsenden Pflanzen die Stärke unter dem Bleiband sehr bald verschwand. Ich vermuthete die Ursache des Misserfolges in dem Umstand, dass bei der äusserst beschränkten Wurzelthätigkeit dieser Pflanzen die Wachsthumsvorgänge an den Sprossen sistirt und dementsprechend auch der Verbrauch und die Fortführung der Stärke aus den Blättern aufgehoben war. Meine Erfahrungen im letzten Sommer lassen nun keinen Zweifel über die Richtigkeit dieser Annahme; während ich bei den im freien Land eingewurzelt und kräftig fortwachsenden Tabakpflanzen in den warmen Tagen des Juni und Juli den täglichen Wechsel im Stärkegehalt der Blätter vielfach beobachtete, hatte ich gleichzeitig mehrere Pflanzen derselben Art in ziemlich grossen Blumentöpfen an den Fenstern stehen; sie waren anscheinend recht kräftig, fingen an zu blühen, besaßen 8—10 Blätter von 300—400 qcm Fläche, ohne jedoch ihre Achsel-

1) Arbeiten des botan. Instituts zu Würzburg Bd. III. Heft 1. p. 10.

sprosse zu entwickeln. Unter den an verschiedenen Blättern befestigten Stanniolbändern war aber selbst nach 8 Tagen noch keine Abnahme an Stärke zu bemerken, obgleich derselbe Versuch bei kräftigen Pflanzen im Freien in wenigen Stunden die Auflösung der Stärke ergab. Eine der genannten Pflanzen wurde in einen finstern Raum gestellt, wo sie bei 16 – 22° C acht Tage lang verweilte, ohne dass Wachsthum irgend welcher Theile zu bemerken war. Dementsprechend fand ich auch nach achttägiger Verdunkelung die Blätter noch so reich an Stärke wie vor dem Versuch.“ Sachs fügt noch hinzu, dass keineswegs alle in Töpfen stehenden Pflanzen in dieser Weise unthätig sind: es komme nur darauf an, ob wachsende Organe vorhanden seien, welche die assimilirte Stärke verbrauchen, den Abfluss derselben aus den Blättern möglich machen.

Während bisher die meisten auf Stärkebildung abzielenden Versuche im Dunkeln angestellt wurden, experimentirte ich grösstentheils bei Lichtzutritt, weil ich vermuthete, dass die erwarteten Synthesen durch den Einfluss des Lichtes gefördert würden. Freilich ist bei Lichtversuchen mit grösster Sorgfalt darauf zu achten, dass nicht eine Täuschung durch die niemals ganz auszuschliessende Kohlensäure herbeigeführt werde.

Um diese Täuschung zu vermeiden, stellte ich in allen Fällen neben dem eigentlichen Versuch einen Controlversuch auf, der mit Ausnahme des Zusatzes organischer Stoffe (Formaldehyd etc.) genau unter denselben Bedingungen stand wie der erstere. Ausserdem war ich natürlich bestrebt, die Kohlensäure soweit als irgend möglich auszuschliessen. Das zur Lösung des organischen Stoffes erforderliche Wasser wurde aus Glas destillirt und rasch bei möglichster Vermeidung des Kohlensäurezutrittes (in ganz gefüllten mit Stöpsel lose verschlossenen Kolben) erkalten gelassen, hierauf sofort angewendet. Die Menge der Flüssigkeit wurde auf ein Minimum beschränkt, weil letztere doch immer noch etwas Kohlensäure halten konnte; in der Regel wurden 2–3 cc Flüssigkeit angewendet. Um zu vermeiden, dass die den Spirogyren anhängenden Spaltpilze und namentlich die etwa im Wasser mit den Spirogyren gewachsenen Infusorien durch Kohlensäureproduktion den Versuch stören könnten, wur-

den die Algen vor den Versuch gründlich mit obigem destillirtem Wasser gewaschen. Auf diese Weise können wenigstens die Infusorien vollständig entfernt werden, die auch vermöge ihrer Körpergrösse und entsprechend ausgiebigen Athmung den Hauptschaden anrichten würden. Anders ist es mit den Spaltpilzen; sie können durch jene Procedur nicht ganz entfernt werden. Darum wurden alle Versuche am Licht so angestellt, dass sie keine zu lange Zeit in Anspruch nahmen; bei längerer Versuchsdauer könnten die wenigen noch vorhandenen Spaltpilze sich so vermehren, dass deren Kohlensäureproduktion in Betracht käme. Endlich ist auch noch der Luft zu gedenken, die nicht ausgeschlossen werden darf, wenn die Versuche gelingen sollen. Um den durch die Kohlensäure der Luft entstehenden Fehler möglichst zu beseitigen, liess ich sehr wenig Luft, etwa 10—12 cc, Zutreten und wandte eine verhältnissmässig grosse Spirogyrenmenge an, so dass sich der Kohlenstoff dieser Kohlensäure auf recht viele Zellen vertheilen musste.

Die Lichtversuche wurden also meist folgender massen angestellt: Entstärkte (durch längeres Verweilen im Dunkeln ausgehungerte) Spirogyren wurden mit Wasser von der oben beschriebenen Beschaffenheit mehrmals gewaschen, in Gläschen von 15 cc Inhalt gebracht¹⁾, mit 2 cc des destillirten Wassers beziehungsweise der Lösung des organischen Stoffes in diesem Wasser übergossen und dann in den gut verschlossenen Gläsern 4 Stunden und länger dem Licht ausgesetzt, aber niemals so lang, bis Spaltpilzentwicklung eintrat.²⁾

Zum Gelingen der Versuche ist unbedingt nöthig, dass die entstärkten Spirogyren völlig normal sind, dass vor allem das Chlorophyllband keinerlei Schädigung zeigt. Die Chlorophyllbänder müssen noch zackige Ränder wie ursprünglich haben, dürfen nicht missfarbig sein u. s. w. Das geeignete Spirogyren-

1) Gewöhnlich wurde in jedes Gläschen eine Portion gebracht, welche etwa 50 Fäden von 10 cm Länge entsprach.

2) Geeigneten Falles wurde natürlich von dieser Methode auch abgewichen.

material zu erhalten, ist das schwierigste an der Sache. Da möglicherweise die Entstärkung keine vollständige in allen Fäden ist, darf nicht versäumt werden, dass man von der zu jedem Versuch (für jedes einzelne Glas) angewandten Algenportion einen Theil mit der Scheere abschneidet, sofort auf Stärke mit Jodlösung prüft und die Probe zum Vergleiche aufbewahrt.

3. Versuche mit Ameisenaldehyd.

Den Versuchen, durch Zufuhr von Ameisenaldehyd in entstärkten Pflanzen Stärkebildung hervorzurufen, stellte sich gleich von Anfang an die Giftigkeit dieses Stoffes als unüberwindliches Hinderniss entgegen.

In Formaldehydlösungen von der Concentration, wie sie gewöhnlich bei Lichtversuchen in kleinen Gläschen . . . (siehe das Cap. „Methode der Untersuchung“) angewandt wurde, sterben die Pflanzen nach meinen bisherigen Erfahrungen insgesamt ab. In Anbetracht der geringen Menge der hiebei angewandten Flüssigkeit (2–3 cc) musste die Concentration doch mindestens zwischen $1\frac{1}{6}$ — $1\frac{1}{100}$ betragen, damit überhaupt eine nennenswerthe Menge von organischer Substanz zur Verfügung stand. Formaldehydlösungen von $1\frac{1}{6}$ — $1\frac{1}{100}$ tödteten aber Algen und andere Pflanzen binnen kurzer Zeit (12—24 Stunden); eine Schädigung der Chlorophyllapparate, die ja gewöhnlich sensibler als das farblose Plasma sind,¹⁾ tritt noch viel früher ein.

Die Giftigkeit des Formaldehyds ist die gleiche durch das ganze Gewächsreich hindurch. Man mag Pflanzen wählen, aus welcher Gruppe nur immer, sie erliegen dem schädlichen Einfluss ganz verdünnter Lösungen jenes Stoffes in kürzester Zeit. Spirogyren sterben in $1\frac{1}{100}$ Formaldehydlösung und bei noch

1) Bei Spirogyren zeigt sich nach meinen Erfahrungen die Schädlichkeit irgend eines Eingriffes immer zuerst (nächst dem Zellkern) am Chlorophyllband, welches seine Zacken verliert, aus der Lage rückt, ein wenig quillt u. s. w.

grösserer Verdünnung derselben sehr rasch ab. *Cladophora*, eine sonst sehr widerstandsfähige Pflanze, welche durch ihr Ueberwuchern in Aquarien häufig alle andern Pflanzen verdrängt, stirbt in 1⁰/₁₀₀ Lösung von Ameisensaldehyd binnen 24^h ab, in 1 : 10000 Lösung binnen 3 Tagen. *Stichococcus bacillaris* Naëg., eine Palmellacee, geht in 1⁰/₁₀₀ Formaldehydlösung binnen 24^h zu Grunde; Diatomeen verlieren darin bald ihre Bewegungsfähigkeit und sterben unter Zusammenballung ihres Inhalts ab; desgleichen sterben *Draparnaldia*, *Vaucheria*, *Nitella* und *Ulothrix* darin unter Contraction des Plasmaschlauches im Verlauf von einem Tag. *Oscillarien* vermögen derselben ebensowenig zu widerstehen. *Myriophyllum* in 1⁰/₁₀₀ Formaldehyd verbracht starb in kürzester Zeit ab, anfangend mit den in die Lösung getauchten Theilen, deren Untergang allmählich jener der in die Luft hervorragenden Theile folgte. Ein zweites Exemplar der Pflanze, welches gleichzeitig in 1⁰/₁₀₀ Aethylalkohol gebracht wurde, zeigte während der gleichen Versuchszeit keine Spur von Schädigung. Kräftig vegetirende Wasserkulturen von *Phaseolus multiflorus* und *Vicia Faba* gingen bei Zusatz von Formaldehyd im Verhältniss 1 : 1000 innerhalb 2 Tagen völlig zu Grunde. Topfpflanzen von *Lobelia*, *Ageratum*, *Gnaphalium* kränkelten in kurzer Zeit, als sie in Zwischenräumen von 5 Stunden mit einer 1⁰/₁₀₀ Formaldehydlösung begossen wurden, und waren nach 2 Tagen in allen Theilen schlaff und verfärbt; *Adiantum capillus veneris* sowie *Galanthus nivalis* gingen bei der gleichen Behandlung innerhalb 6 Tagen zu Grunde.

Es ist offenbar, dass mit freiem Formaldehyd bei Stärkebildungsversuchen keine positiven Resultate zu erhoffen sind, da er die Versuchspflanzen tödtet. Man könnte daran denken, die Verdünnung noch weiter treiben zu wollen; doch wäre auch das sicher ohne Erfolg, wie folgende Ueberlegung lehrt. Lichtversuche würden in dieser Weise aus zwei Gründen erfolglos sein. 1) weil grössere Verdünnungen die Anwendung grösserer Flüssigkeitsmengen nöthig machen würden und dadurch die aus dem Wasser nie ganz zu entfernende Kohlensäure zu einer gefährlichen Quantität anwachsen müsste (gefährlich in dem Sinne, dass Stärke gebildet würde, aber nicht aus Formaldehyd sondern aus Kohlensäure) 2) weil bei zu grosser Verdünnung des zu verwenden-

den organischen Stoffes die Produktion von Kohlehydrat kaum jemals den Verbrauch überholen würde. Aus letzterem Grunde müssten auch Dunkelversuche bei Verdünnung des Formaldehyds bis $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{1000}$ Procent scheitern.

Was ist nun die Ursache der enormen Giftigkeit des Formaldehyds und ist dieselbe ein triftiger Grund, an der Richtigkeit der chemisch so wahrscheinlichen Baeyer'schen Hypothese zu zweifeln?

Ueber den Grund jener grossen Schädlichkeit kann ich mir nur eine Vorstellung machen; sie gründet sich auf die von O. Loew wahrscheinlich gemachte Constitution des activen Albumins, wonach dasselbe ausser Aldehydgruppen, die von Loew und mir experimentell nachgewiesen wurden, auch Amidgruppen (Gruppen NH_2) besitzt. Der Formaldehyd, der in das lebende Protoplasma eintritt, lagert sich an das active Albumin (dessen Amidgruppen) an, wie Aldehyde leicht eine Anlagerung des Ammoniaks (NH_3) erfahren, und führt dadurch das Absterben des Protoplasmas herbei.

Dass der Formaldehyd nicht als Zwischenglied zwischen Kohlensäure und Kohlehydrat anzusehen sei, braucht aus der Giftigkeit desselben nicht abgeleitet zu werden. Denn es ist ja sehr wohl möglich, dass derselbe nach seiner Bildung in der Pflanzenzelle sofort condensirt d. h. in Kohlehydrat verwandelt wird; bei der grossen Reagirfähigkeit dieses Stoffes ist das sogar wahrscheinlich.¹⁾

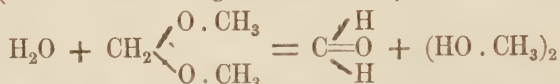
Um über die Schwierigkeit, die aus der Giftigkeit des freien Formaldehyds erwächst, hinwegzukommen, wandte ich mich zu einem Stoff, in dem der Formaldehyd gewissermassen gebunden ist, dem Methylal. Nachdem O. Loew und ich schon früher²⁾ das Methylal als unschädlich und sogar ernährend erkannt hatten, ohne jemals Stärkebildung mit demselben erhalten zu können, nahm ich in letzter Zeit die Methylal-Versuche unter Anwendung einer neuen Methode wieder auf und kam zu positiven Resultaten.

1) Vergleiche hierüber: O. Loew und Th. Bokorny, chem. physiol. Studien über Algen in Journ. f. pr. Chem. 1887 p. 288.

2) Siehe unsere Abhdlg. in Journ. f. pr. Chem. 1887 p. 288.

4. Versuche mit Methylal.

Das Methylal besitzt die Formel $\text{CH}_2 \begin{matrix} \swarrow \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \searrow \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$; es lässt sich mit Schwefelsäure in Methylalkohol und Formaldehyd spalten (wobei Wasser aufgenommen wird).



Indem ich das Methylal den Pflanzen zur Ernährung darbot, erwartete ich von dem lebenden Protoplasma derselben, dass es ähnlich der Schwefelsäure eine Spaltung des Methylals in Formaldehyd und Methylalkohol bewirken werde. Von dem freiwerden des Formaldehyd hoffte ich, dass er im status nascens sofort in Kohlehydrat umgewandelt werde. Da die giftige Wirkung desselben im status nascens eine noch stärkere sein dürfte, musste ferner vorausgesetzt werden, dass nicht zu viel Formaldehyd-Moleküle auf einmal in Freiheit gesetzt und diese freigewordenen sofort durch Condensation unschädlich gemacht würden.

Bevor ich diese Erwägungen weiter fortsetze, sei zunächst das thatsächliche Ergebniss meiner Versuche angeführt.

Dieselben wurden in der unter „Methode der Untersuchung“ beschriebenen Weise in kleinen Gläschen am Licht . . . ausgeführt; als Versuchsobject dienten hauptsächlich Spirogyren, das Methylal wurde in verschiedenen Concentrationsgraden, die zwischen 1‰ und 1‰₀₀ liegen, angewandt.

Vers. vom 23. November 87: Etwa 50 entstärkte Fäden der Sp. orthospira und maxima wurden in kleinen 15 cc fassenden Gläschen (nach sorgfältigem Abwaschen mit kohlensäurefreiem Wasser) mit 3 cc einer 1 ‰ Methylallösung übergossen und nach sorgfältigem Verschluss des Gläschens der directen Sonne ausgesetzt.¹⁾ In gleicher Weise wurde ein Controlversuch unter Weglassung des Methylals (statt dessen nur Wasser) auf-

1) Zu starke Erwärmung der Masse oder sonstige Schädigung war von der Wintersonne nicht zu befürchten.

gestellt. Nach 4 Stunden ergab die mikroskopische Untersuchung in den Methylal-Spirogyren reichlich Stärke, beim Controlversuch keine.

27. November: Entstärkte (unter dem Mikroskop Faden für Faden geprüfte) Spirogyren wiesen nach 5 Stunden Liegen in 1 : 200 Methylal sehr reichlich Stärke auf in allen Zellen; beim Controlversuch zeigte sich in den meisten Zellen keine Stärke, in einigen wenig.

29. November: Nach 5 Stunden Belichtung hatten *Sp. maxima* und *orthospira* in 10% Methylallösung reichlich Stärke gebildet, während die Control-Algen frei von Stärke waren.

8. Dezember. Der Methylalversuch ergab wieder gegenüber dem Controlversuch beträchtlichen Stärkeansatz nach 6 Stunden Belichtung. Ein Controlversuch im offenen Gläschen mit Brunnenwasser ergab ähnliche Stärkemengen wie der Methylalversuch.

Ein Versuch am 16. Dezember mit völlig entstärkten Spirogyren glückte ebenfalls.

27. Februar 88: Nach 4-stündigem Liegen der *Sp.* in 1% Methylal zeigte sich noch kein Unterschied zwischen Methylal- und Control-Versuch. Nach 24 Stunden war in ersterem wenig Stärke nachzuweisen, nach 2 Tagen viel; beim Controlversuch keine. Pilze und Infusorien waren nicht anwesend.

Es sei nicht verschwiegen, dass zwischen den gelungenen Versuchen auch einige misslungene liegen. Regelmässig misslungen die Versuche bei schlechter Beleuchtung; hie und da litten auch die Spirogyren so unter dem Methylal, dass kein Stärkebildung erfolgen konnte. Oefters habe ich auch die Versuche, wie ich später einsah, zu früh unterbrochen. Zeigt sich die Stärke nicht am ersten Tage, so erscheint sie doch am zweiten oder dritten Tage; bei noch längerem Warten tritt gewöhnlich eine sehr beträchtliche Stärkemenge auf, vorausgesetzt dass die Algen ein gesundes Aussehen bewahren. Die Pilze und Infusorien, die wegen der von ihnen ausgeathmeten Kohlensäure bei solchen Versuchen sehr zu fürchten sind, bleiben lange Zeit fern, wenn man die Gläschen kühl stellt; haben sie sich aber einmal eingestellt, so ist natürlich der Versuch zu verwerfen. Wenn man auf diese Weise verfährt und sich durch einige

misslungene Versuche nicht abschrecken lässt, ist es nicht schwer, sich binnen Kurzem die Ueberzeugung zu verschaffen, dass Spirogyren aus Methylal-Stärke zu bilden vermögen.

Für *Cladophora* ist merkwürdiger Weise das Methylal ein ziemlich starkes Gift. Durch 24-stündiges Liegen in 1⁰/₁₀₀ Methylallösung ging *Cladophora setacea* Ktz., eine sonst sehr widerstandsfähige Pflanze völlig zu Grunde. Sogar durch Methylal-lösung von 1 : 20000 erlitt sie innerhalb 4 Tagen beträchtliche Schädigung. Welch merkwürdige Sensibilität bei einer Pflanze, die sonst kaum umzubringen ist! Temperaturdifferenzen von beträchtlicher Grösse, Veränderung des Culturwassers u. s. w. erträgt sie sehr viel besser als *Spirogyra*: gegen Methylal ist sie empfindlicher. Möglicherweise spaltet sie das Methylal rascher, als sie den freiwerdenden Formaldehyd condensiren kann.

Mit Wasserkulturen von *Phaseolus multiflorus* und *Vicia Faba* wurden nur ganz rohe Versuche angestellt, die aber ziemlich bestimmt auf eine ernährende Wirkung des Methylals hinweisen. Von mehreren in gleichem Stadium befindlichen Wasserkulturen beider Pflanzen wurden je eine mit einem Zusatz von 1⁰/₁₀ Methylal zur Nährlösung (die sonst nur Mineralstoffe enthielt) versehen. Schon nach kurzer Zeit zeigte sich bei letzteren Pflanzen ein erheblich stärkeres Wachsthum und im Allgemeinen kräftigeres Aussehen; sie producirten auch bald völlig normale Blüthen (Mitte April), die anderen nicht. Sogar Früchte und Samen ergaben die mit Methylal ernährten Pflanzen.

Im Dunkeln wirkt Methylal wohl ernährend aber niemals Stärkeansatz verursachend, wie von O. Loew und mir schon früher, von mir allein auch in letzter Zeit wiederum beobachtet worden ist. Wie es scheint, geht bei Lichtabschluss die Neubildung niemals über den Verbrauch hinaus; darum kein Stärkeansatz.

Wie hat man sich nun die Verwendung des Methylals vorzustellen? Wie schon erwähnt, lässt sich Methylal auf chemischem Wege in Methylalkohol und Formaldehyd spalten; ein einfacher Versuch belehrt uns sofort über die Richtigkeit dieser Behauptung. Bringt man in ein Reagirröhrchen etwa 1¹/₂ cc Methylal, dazu 1¹/₂ cc Wasser und 1—2 Tropfen concentrirter

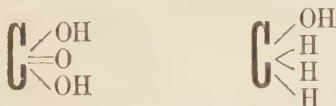
Schwefelsäure, so tritt sofort der charakteristische Geruch des Formaldehyds auf; die Lösung gibt dann mit alkalischer Silberlösung (bei Zusatz von genügend Alkali zur Neutralisation der Schwefelsäure) augenblicklich einen erheblichen Niederschlag von schwarzem fein vertheiltem Silber, welch' letztere Reaction bekanntlich für Aldehyde bezeichnend ist.

Ob nun die Spaltung des Methylals in der lebenden Spirogyren-Zelle in derselben Weise vor sich geht, lässt sich schwer entscheiden. Sicher ist, dass kein Formaldehyd in der Zelle sich anhäuft; denn würde das geschehen, so müsste dieselbe absterben. Die schliesslich vorhandenen Stärkemengen sind oft so bedeutend, dass die dieser Stärkebildung entsprechende Quantität Formaldehyd, wenn sie in Folge alleiniger Verwendung des $\text{CH}_3.\text{OH}$ zur Stärkebildung in den Zellen anwesend wäre, dieselben tödten würde. Man ist desshalb wohl berechtigt zu schliessen, dass die im Methylal enthaltene Gruppe CH_2O in irgend einer Weise mit zum Aufbau von Stärke dient. Für die Baeyer'sche Hypothese dürfte daher die Thatsache der Stärkebildung aus Methylal nicht ohne Belang sein.

5. Versuche mit Methylalkohol.

Der Methylalkohol ist für die vorliegende Frage der Assimilation von Interesse, nicht nur weil er als Spaltungsproduct des Methylals neben dem Formaldehyd auftritt, sondern auch wegen seiner einfachen Constitution. Er enthält wie die Kohlensäure nur 1 Kohlenstoffatom im Molekül:

Kohlensäure (als Hydrat gedacht)] Methylalkohol



Die Veränderung, welche mit dem Methylalkohol vorgehen muss, damit aus ihm ein Kohlehydrat entstehe, ist keine geringe. Zunächst geht aus der Vergleichung der Formeln von Glycose, ($\text{C}_2\text{H}_{12}\text{O}_6$) und Methylalkohol ($\text{CH}_3.\text{OH}$) hervor, dass von letzterem 2 Wasserstoffatome auf je 1 Kohlenstoffatom (d. i. in diesem Falle auf das Molecül) wegoxydirt werden müssen, damit die relative Zusammensetzung des Zuckers entstehe. Die so ent-

standene Gruppe CH_2O muss dann in der Sechszahl (mindestens) zusammengekettet werden, damit ein Kohlehydrat resultire.

Um so auffallender ist deshalb die von mir beobachtete Thatsache, dass grüne Zellen (Spirogyren und andere) aus Methylalkohol Stärke bilden, dass ferner Spirogyren und andere grüne Pflanzen in Lösungen von Methylalkohol — bei Ausschluss von Kohlensäure und Zufuhr von mineralischer Nahrung — ihre Trockensubstanz ganz erheblich vermehren. Man ist angesichts dieser Thatsache gezwungen, dem Protoplasma jener grünen Pflanzen ähnliche Fähigkeiten zuzuschreiben, wie sie von den Pilzen bekannt sind. Naegeli sagt in seiner Abhandlung über die „Ernährung der niederen Pilze durch Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen“¹⁾, dass Verbindungen mit 1 C-Atom am schwierigsten (Methylamin) oder gar nicht (Ameisensäure, Chloral) von den Pilzen assimiliert²⁾ werden, dass mit der steigenden Zahl der unmittelbar zusammenhängenden C-Atome die Assimilation besser von Statten geht, dass es ferner günstiger ist, wenn an den C-Atomen nicht bloss H-Atome sondern auch O oder OH befestigt sind. Methylalkohol wird von Naegeli gar nicht unter den Kohlenstoffquellen aufgeführt; vermuthlich liess sich derselbe durch die mit andern Kohlenstoffquellen von nur 1 C-Atom im Molecül gemachten Erfahrungen abhalten, damit Versuche anzustellen. Und doch ist der Methylalkohol den Pilzen eine „Kohlenstoffquelle“, wie ich nachher zeigen werde. Ja sogar den grünen Zellen ist er eine solche, wie ich mich durch mehrfache Versuche überzeugen konnte. Die darüber angestellten Versuche wurden theils in der schon früher beschriebenen Weise ausgeführt, wobei es mir auf den directen mikrochemischen Nachweis der Stärke in mit Methylalkohol ernährten Zellen ankam, theils aber in grösserem Massstabe zur quantitativen Feststellung der Zunahme an Trockensubstanz.

Vers. vom 16. Dezember 87: Lichtversuch in kleinen Gläschen . . . (siehe Methode der Untersuchung). Methylalkohol in

1) Sitzber. d. Münchener Akademie d. Wiss., 5. Juli 1879 Nachtrag.

2) v. Naegeli gebraucht den Ausdruck *Assimilation* in anderem Sinne, als er in dieser Abhandlung angewandt wird.

wässriger Lösung von 1 : 200. Nach 5 Stunden Belichtung zeigte sich an ganz entstärkten Spirogyren, die in einige cc jener Lösung gelegt worden waren, reichlich Stärke¹⁾; an den Algen des Controlversuchs sehr wenig. Bei einem gleichzeitig aufgestellten Dunkelversuch zeigte sich selbst nach 2 Tagen noch keine Stärke, die Spirogyren behielten aber dabei ihr gutes Aussehen.

Vers. vom 27. Februar 88: Lichtversuch mit Spirogyren in kleinen Gläschen . . . Methylalkohol in wässriger Lösung von 1 : 200. Nach 4 Stunden keine Stärke, nach 24 Stunden deutlicher Stärkeansatz, nach 48 Stunden massenhaft Stärke.

Vers. vom 28. Februar 88: Lichtversuch mit Spirogyren in kleinen Gläschen . . . Methylalkohol in wässriger Lösung von 1 : 500. Nach 24 Stunden deutlicher Stärkeansatz (in den Algen des Controlversuchs keine Stärke), nach weiteren 2 Tagen reichlich Stärke; keine Pilze und Infusorien.

Versuch vom 6. März 88: In die mineralische Nährlösung einer Wasserkultur von *Phaseolus multiflorus* wurde Methylalkohol im Verhältniss 1 : 500 gebracht, um die ernährende Wirkung desselben zu beobachten; die Pflanze wurde mit einer Glasglocke bedeckt und gegen aussen durch Kalilauge-Verschluss abgesperrt.

Nach 13 Tagen (im Warmhaus) hatte sich in der Nährlösung, die etwa 500 cc betrug und somit etwa 1 gr Methylalkohol enthielt, eine mächtige Algenvegetation gebildet, die aus lauter Palmellaceen bestand; dazwischen befanden sich Infusorien und Spaltpilze in nicht unbeträchtlicher Zahl. Eine nicht mit Methylalkohol versetzte Wasserkultur, die sonst ebenso behandelt worden war, zeigte keine Vegetation in der Nährlösung! Die Trokensubstanz der in ersterer Cultur gewachsenen Algen etc. betrug 0,250 gr. Anstatt die Bohne zu ernähren, hatte der Methylalkohol dazu gedient, einer Algenvegetation den nöthigen Kohlenstoff zu liefern. Derselbe kann nicht etwa aus der Wurzel d. h. von ihr ausgeschiedenen Stoffen bezogen worden sein, da dieselbe nach dem Versuch noch ganz normal und der Controlversuch frei von Algen-Vegetation war. Bedenklich sind hierbei nur die Pilze.

1) Der zur Oxydation des Methylalkohols nöthige Sauerstoff war in dem etwa 10 cc betragenden Luftraum über der Flüssigkeit enthalten.

Man könnte denken, die Pilze hätten zuerst den Methylalkohol aufgezehrt und aus deren Athmungs-Kohlensäure hätten sich die Algen ernährt. Doch ist die Masse der Palmellaceen gegenüber der der Spaltpilze eine so grosse gewesen, dass man ihre Existenz kaum auf jene von winzigen Spaltpilzen ausgeathmete Kohlensäure zurückführen kann. Die Infusorien können ohnehin nur in zweiter Linie hingekommen sein.

Versuch vom 4. März 88: In 2 Flaschen von je 5 Liter Inhalt wurde ausgekochtes Wasser, das zur möglichsten Fernhaltung der Kohlensäure in voller mit Stöpsel lose verschlossener Flasche erkaltet war, gebracht und zwar in jede 1 Liter; dazu fügte ich beidesmal etwas mineralische Nährlösung, in die eine der Flaschen ausserdem 1 gr. Methylalkohol; sie heisse die Methylalkoholflasche, die andere Controlflasche. In erstere Flasche brachte ich 4,4 gr Spirogyren (feucht gewogen), in letztere 3,8 gr; beide wurden dann luftdicht verschlossen. Die Spirogyren waren durch längere Verdunklung ausgehungert worden. Nach 20 Tagen am Lichte ergab die mikroskopische Untersuchung der Algen in der Methylalkoholflasche, dass dieselben reich mit Stärke beladen waren, ihre Trockensubstanz betrug 0,190 gr. Die Algen in der Controlflasche hatten keine Stärke, ihre Trockensubstanz betrug 0,080 gr. Die Spaltpilze waren in beiden Fällen in sehr mässiger Zahl anwesend. Die Trockensubstanz betrug also, obwohl nahezu gleiche Mengen von Spirogyren angewandt worden waren, im einen Fall mehr als doppelt soviel wie im andern. Ist dieser Unterschied nun auf den Methylalkohol zurückzuführen oder auf etwas anderes? Ich glaube nur auf den Methylalkohol. Die Spaltpilze traten erst gegen Schluss auf und waren zu wenig, um (nach vorhergehender Verwerthung des Methylalkohols zur eigenen Ernährung) so viel Kohlensäure produciren zu können, als jene Trockensubstanzvermehrung erforderte.¹⁾ Das Wasser war nahezu kohlensäurefrei; die Luft über demselben enthielt wohl kaum einige Milligramme Kohlensäure; denn sie war im Freien geschöpft (die Flaschen

1) Die Flaschen waren im Kalthaus am Fenster aufgestellt; durch die dort herrschende niedere Temperatur war die Pilzentwicklung gehemmt.

waren vor der Füllung längere Zeit im Freien gestanden), und atmosphärische Luft enthält gewöhnlich nur 3 pro 10000 Kohlen-säure. Man wird also nicht umhin können, jene Trockensubstanz-vermehrung auf Rechnung des Methylalkohols zu setzen, der in Kohlehydrat umgewandelt wurde, wie schon die reichliche Stärke-anhäufung anzeigte.¹⁾

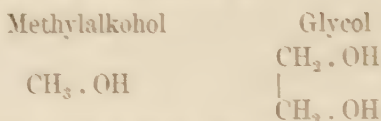
Pilzversuch vom 18. April 88: In einen Literkolben wurde Methylalkohollösung von 1 : 500 mit dem nöthigen Zusatz an Mineralstoffen gebracht; der halbgefüllte Kolben wurde mit Pilzen verschiedener Art, die mir eben in Reinkultur zu Gebote standen, inficirt, dann lose verschlossen im Dunkeln stehen gelassen bei mittlerer Temperatur (Zimmertemperatur). Nach 14 Tagen hatte sich darin eine reiche Pilzvegetation entwickelt;²⁾ die ganze Flüssigkeit war stark trüb und setzte mächtige Flocken ab. Die Vegetation bestand fast ganz aus *Bacillus subtilis*, der sich auch unter den zugesetzten Pilzen befunden hatte und beherbergte ausserdem zahlreiche Infusorien, die zwischen den Pilzen munter umher schwammen. Der Methylalkohol ist also manchen Pilzen eine Kohlenstoffquelle und wie es scheint keine schlechte.

1) Der gegen sonst geringe Trockensubstanzgehalt der Versuchsspirogyren darf nicht auffallen, da dieselben ausgehungert zur Anwendung kamen und nicht gut abgetrocknet waren (um eine Schädigung zu vermeiden).

2) Die 15—20° betragende Temperatur war der Pilzentwicklung günstig.

6. Versuche mit Glycol. (Aethylenglycol.)

Die Versuche mit Methylalkohol und deren überraschende Resultate brachten mich auf den Gedanken, auch Glycol auf seine Nährtauglichkeit zu prüfen. Das Aethylenglycol ist ein 2-werthiger Alkohol und verhält sich zum Methylalkohol, wie in folgenden Formeln ausgedrückt ist:



Nachdem Methylalkohol als zur Stärkebildung tauglich befunden worden war, liess sich vermuthen, dass auch Glycol tauglich sein würde. Der Vorgang der Kohlehydratbildung aus Glycol musste sogar etwas einfacher und deswegen leichter sein als der andere; denn im Glycol sind schon 2 C-Atome an einander gekettet. Damit aus Glycol ein Kohlehydrat werde, ist nothig 1) dass die Gruppe $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (Glycol) in $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ verwandelt werde, durch Oxydation 2) dass diese Gruppe mindestens 3 mal an einander gekettet werde, sodass ein Molecul von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ entstehe.

Meine Versuche ergaben nun, dass Spirogyren aus Glycol Stärke zu bilden vermögen und dass Pflanzen bei Glycolnahrung eine beträchtliche Vermehrung der Trockensubstanz erfahren.

Versuch vom 16. Dec. 87: Lichtversuch in kleinen Gläschen . . . (siehe Methode der Untersuchung). Ganz entstärkte Spirogyren bildeten in wässriger Glycollosung von 1 : 200 innerhalb 5 Stunden Belichtung erheblich Stärke, während die Algen des Controlversuches nur sehr geringe Starkemengen aufwiesen. Ein gleichzeitig aufgestellter Dunkelversuch ergab, dass im Dunkeln selbst innerhalb dreier Tage bei Glycolzufuhr (in obiger Menge) kein Starkeansatz stattfindet; indess scheinen die Spirogyren sich darin ganz wohl zu befinden.

Versuch vom 1. März 1888: Lichtversuch in kleinen Gläschen . . . Ganz entstärkte Spirogyren bildeten während 3-tägigem Liegen in wässriger Glycollosung von 1 : 200 reichlich

Stärke; die Algen des Controlversuches enthielten nach dieser Zeit keine Stärke. Pilze waren nicht anwesend, ebensowenig Infusorien.

Versuch vom 6. März 88: Lichtversuch mit Wasserkulturen von *Phaseolus multiflorus*. Zur Nährlösung einer der *Phaseolus*-Pflanzen, die ursprünglich nur mineralische Stoffe enthielt, wurde Glycol im Verhältniss 1 : 500 gesetzt. Die Versuchspflanze wurde unter eine Glasglocke gebracht und mit Kalilauge gegen die äussere Luft abgesperrt. Wie bei dem entsprechenden Methylalkoholversuch (siehe Versuche mit Methylalkohol) wurde auch hier nicht die Bohnenpflanze ernährt, sondern in der Nährlösung wuchsen innerhalb 10 Tagen reichlich Algen aus der Gruppe der Palmellaceen, in den nicht mit Glycol versetzten Nährlösungen der andern Culturen keine. Die Trockensubstanz der Algen betrug 0,300 gr. Dass das Wachsthum dieser Algen wohl nur auf Rechnung des Glycols gesetzt werden kann, darüber vergleiche man die unter dem entsprechenden Methylalkoholversuch gemachten Ausführungen.¹⁾

Versuch vom 20. April 88: Pilzversuch mit Glycol im Dunkeln. Die im Verhältniss 1 : 500 hergestellte wässrige Glycollösung wurde mit den nöthigen mineralischen Nährstoffen versetzt, mit Pilzen inficirt und in Flaschen von 1 Liter Inhalt bis zur Hälfte derselben gefüllt; die Flaschen wurden lose verschlossen und in's Dunkle gebracht. Nach 14 Tagen war eine reichliche Pilzvegetation darin entstanden; die Flüssigkeit war stark trübe und setzte mächtige Flocken ab; Infusorien befanden sich in Menge darin. Das Glycol ist also den Pilzen (wenigstens manchen Spaltpilzen) eine Substanz, aus der sie ihren Kohlenstoff zum Aufbau der Eiweissstoffe, Zellwand etc. beziehen können.

1) Die in der Glycollösung gewachsene Palmellacee war eine andere als die der Methylalkohollösung, sie war viel grösser und von anderer Form.

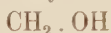
7. Versuche mit Glycerin.

Das Glycerin ist ein 3-werthiger Alkohol, welcher den Kohlehydraten noch etwas näher steht als Glycol, da in ihm 3 C-Atome an einander gekettet sind.

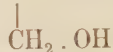
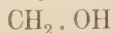
Methylalkohol



Glycol



Glycerin



Damit aus Glycerin Kohlehydrat entstehe, müssen auf 3 C-Atome 2 H-Atome wegoxydirt werden; ferner muss die 3-gliedrige Kohlenstoffkette zu einer mindestens 6-gliedrigen werden.

Dass die Pilze diese Arbeit mit Leichtigkeit vollbringen, ist schon lange bekannt. Naegeli stellt das Glycerin unter die Kohlenstoffquellen zweiten Ranges (bei Annahme von 6 Abstufungen, deren erste von den Zuckerarten gebildet wird). Einige Versuche überzeugten mich ebenfalls rasch von der vorzüglichen Brauchbarkeit des Glycerins zur Pilzernährung.

Dass grüne Pflanzen oder besser gesagt chlorophyllführende Zellen aus Glycerin Stärke bilden können, ist erst seit Kurzem bekannt; ich habe durch mehrere gelungene Versuche die Stärkebildung aus Glycerin bestätigen können.

Arthur Meyer und E. Laurent haben im Jahre 1886 fast gleichzeitig bewiesen, dass grüne Pflanzen aus Glycerin Stärke zu bilden vermögen. A. Meyer¹⁾ wandte die schon von J. Böhm bei seinen Stärkebildungsversuchen aus Zucker gebrauchte Methode an, wonach Blattstücke von durch längere Verdunkelung entstärkten Blättern auf Nährlösungen gelegt und so 12–20 Tage im Dunkeln gelassen werden. Nebst vielen negativen Resultaten erzielte A. Meyer einen positiven Erfolg mit Blättern der Composite *Cacalia suaveolens*, welche auf

1) Bildung von Stärkekörnern in den Laubblättern aus Zuckerarten, Mannit und Glycerin, botan. Ztg. 1886 p. 81–151.

1-procentiger Glycerinlösung in dieser Zeit Stärke ansetzte. E. Laurent¹⁾ experimentirte mit ausgehungerten Kartoffeltrieben und konnte bei Anwendung 10-procentigen Glycerins Stärkebildung (im Dunkeln) constatiren.¹⁾

Meine Glycerinversuche wurden durchweg mit viel verdünnteren Glycerinlösungen angestellt; ich verwandte Lösungen von 1^o/₁₀ bis 1^o/₁₀₀, liess die Pflanzen aber meist bei Lichtzutritt in der schon beschriebenen Weise arbeiten. So erhielt ich mit Spirogyren²⁾ auch auf sehr verdünnten Glycerinlösungen binnen kurzer Zeit reichliche Stärkebildung. Aber auch bei Versuchen im Dunkeln konnte ich einmal trotz dieser Verdünnung des Glycerins nach längerer Zeit (8 Tagen) erhebliche Stärkebildung constatiren.

Das Glycerin ist somit schon vielseitig als ein zur Stärkebildung tauglicher Stoff erkannt worden.

8. Stärkebildung aus Mannit und Dulcit sowie verschiedenen Zuckerarten.

Dass aus den 6-werthigen Alkoholen Mannit und Dulcit von grünen Pflanzen Stärke gebildet werden könne, wurde übereinstimmend von A. Meyer und E. Laurent nachgewiesen. Nach A. Meyer bilden entstärkte Oleaceenblätter, wenn sie auf Mannitlösung gelegt werden, im Dunkeln reichlich Stärke (nach mehreren Tagen); auf Dulcitlösung bilden Blätter von Evonymus Stärke. Nach E. Laurent gelingt die Stärkebildung aus beiden Stoffen auch, wenn man mit Kartoffelsprossen experimentirt. Mit dem 4-werthigen Alkohol Erythrit erhielt sowohl A. Meyer als E. Laurent negative Resultate.

1) Bot. Ztg. 1886 p. 81. ff. und sur la formation d'amidon, Brüssel 1888.

2) Klebs hat in neuester Zeit ebenfalls an Spirogyren Stärkebildung aus Glycerin beobachtet (Beiträge zur Physiologie der Pflanzenzelle, Mittheilungen aus d. bot. Inst. z. Tübingen II, Bd. 2. Heft.)

Zahlreiche Experimente liegen vor über die Verwendbarkeit der verschiedenen Zuckerarten zur Stärkebildung. Nachdem J. Böhm die Reihe der Stärkebildungsversuche aus Zucker eröffnet hatte, folgten grosse Untersuchungen über diesen Gegenstand von A. Meyer und später E. Laurent nach. Auf 10 % Lösung von Laevulose bilden nach A. Meyer fast alle Blätter Stärke; um sich davon zu überzeugen, braucht man nur Stücke von ausgehungerten Blättern auf solche Lösung zu legen und mehrere Tage im Dunkeln zu belassen; die dabei auftretenden Pilze kann man vermeiden, indem man die Lösung mehrmals wechselt, sie schaden aber wohl auch nicht sehr viel, da die von ihnen producirt Kohlensäure von den Blättern im Dunkeln nicht verwerthet werden kann. E. Laurent erhielt in Kartoffelsprossen Stärke, wenn sie in Lösung von Laevulose gebracht wurden. Mit Dextrose erzielten beide Forscher positive Resultate, A. Meyer bei fast allen geprüften Blättern, E. Laurent bei Kartoffelsprossen; nach ersterem ist aber die Stärkebildung aus Dextrose keine so reichliche wie aus Laevulose. Nur wenige Blätter erzeugen nach A. Meyer aus Galactose Stärkemehl; E. Laurent erhielt an Kartoffeltrieben auch mit dieser Zuckerart ein positives Resultat¹⁾. Rohrzucker kann fast von allen Pflanzen zur Stärkebildung verwendet werden (nur Juglans und Gypsophila ergaben A. Meyer negatives Resultat). Mit Milchzucker konnte A. Meyer keine Stärkebildung erzielen; nach E. Laurent gelingt die Stärkebildung aus diesem Zucker an Kartoffelsprossen. Aus Maltose bildet nach A. Meyer *Dahlia variabilis* reichlich Stärke; auch Kartoffeltriebe thun dies nach E. Laurent²⁾. Negatives Re-

1) Bei einem Versuch dauerte das Wachsthum des Kartoffeltriebes in 10 % Rohrzuckerlösung mehr als 5 Monate im Dunkeln fort und es entstanden in den Blattachsen stärkehaltige Knollen.

2) E. Laurent probirte ausser den Zuckern zahlreiche andere organische Stoffe, von denen es von vorneherein recht unwahrscheinlich war, dass aus ihnen Stärke gebildet würde. So versuchte er: Essigsäure von 10 % und weniger! sie tödtet die Pflanzen; dasselbe gilt von 5-procentiger Oxalsäure; Aldehyd; auf ihm sterben die Blätter rasch ab, wie A. Meyer fand; pures Olivenöl, pures Citronenöl! sie dringen nicht ein etc.

sultat erhielt A. Meyer mit Inosit und Raffinose. Zu erwähnen ist noch, dass es A. Meyer schien, als seien immer die Pflanzen, innerhalb welcher eine Zuckerart normal vorkommt, auch besonders befähigt, aus derselben Stärke zu fabriciren.

Endlich sind noch die allerdings einer andern Deutung fähigen Resultate, welche A. Stutzer bei seinen Versuchen mit organischen Säuren erhalten hat ¹⁾, anhangsweise anzuführen. Derselbe hat gefunden, dass Keimpflanzen von *Brassica rapa*, wenn sie in einen Brei von organischem Stoff (z. B. weinsaurem Kalk), Nobbescher Nährlösung und Quarzsand eingesetzt, dann mit einer Glasglocke bedeckt und so der Kohlensäurezufuhr von aussen beraubt werden, am Licht eine sehr bedeutende Trockensubstanzvermehrung erfahren (bis zu 200 %). Oxalsäure und Weinsäure wurden als Kalksalze, Bernsteinsäure als Eisensalz angewendet. Das günstigste Resultat ergab weinsaurer Kalk; er bewirkte Trockensubstanzvermehrung, gleichgiltig ob ein Gefäss mit concentrirter Kalilauge unter der Glocke aufgestellt wurde oder nicht. Oxalsaurer Kalk bewirkte nur dann Vermehrung der Trockensubstanz, wenn keine Lauge unter der Glasglocke sich befand. Stutzer erklärt diesen Unterschied dahin, dass die Weinsäure (beziehungsweise die Hydroxylgruppen derselben) direct ernähre, die Oxalsäure aber erst, nachdem sie von der Versuchspflanze zu Kohlensäure verathmet worden sei, welche letztere bei Gegenwart von Kalilauge der Pflanze entzogen werde. Auf die Verwendung der Weinsäure als Kohlenstoffquelle baut Stutzer die alte längst verlassene Liebig'sche Assimilationshypothese von neuem auf und folgert, dass die Baeyer'sche Hypothese falsch sei. Indess ist gegen die Stutzer'schen Versuche einzuwenden, dass die Spaltpilze nicht ausgeschlossen wurden. Die Versuchspflanzen befanden sich 32–35 Tage (!) in jenem Brei; da sollen sich keine Pilze entwickelt haben, nachdem doch die Weinsäure eine vorzügliche Kohlenstoffquelle für Pilze ist? Ich glaube man kann sicher annehmen, dass inner-

1) Bot. Ztg. 1877 p. 222, über Metamorphosen der Gruppen COOH , CH.OH , CH_3 und CH_2 in der lebenden Pflanze.

halb dieser langen Zeit die Pilze einen grossen Theil des weinsauren Kalkes zersetzt und deren Kohlenstoff als Kohlensäure wieder von sich gegeben haben, welche dann von den Keimpflanzen assimilirt wurde (die Versuche wurden am Licht angestellt). Dass das Aufstellen der Kalilauge die Trockensubstanzvermehrung im Weinsäurefalle auf die Hälfte herabsetzt, wie Stutzer selbst angibt, im Oxalsäure-Falle gänzlich aufhebt, ist dann völlig klar; die Kohlensäure, welche von den Pilzen ausgeathmet wird, fällt eben dann der Kalilauge ganz oder theilweise zu — im Weinsäure-Falle nicht ganz, weil die Kohlensäure zu rasch und massenhaft producirt wird, im Oxalsäure-Falle ganz, weil Oxalsäure wohl nur langsam und spärlich von den Pilzen verwerthet wird (dass sie überhaupt von den Pilzen verwerthet werden kann, scheint mir nach manchen Beobachtungen sehr wahrscheinlich). Stutzers Versuche sprechen also weder für die Liebig'sche noch gegen die Baeyer'sche Hypothese.

Im Uebrigen ist es gar nicht unmöglich, dass die Weinsäure von grünen Pflanzen in Kohlehydrat umgesetzt werden kann — natürlich bei genügendem Schutz gegen die schädliche Wirkung der freien Säure. Wenn es so wäre, würde aber damit noch lange nicht erwiesen sein, dass die Kohlehydratbildung in der Pflanze immer den Weg von der Kohlensäure zur Weinsäure einschlägt. Letzteres ist vielmehr vom rein chemischen Standpunkt aus unwahrscheinlich.



